

УДК 532.783:541.48

В.М. Асаула, Т.А. Мирна, Г.Г. Яремчук, А.С. Толочко

## МЕЗОМОРФНІ І СКЛОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ГОМОЛОГІЧНОГО РЯДУ АЛКАНОАТІВ КАДМІЮ

Методами диференційного термічного аналізу, поляризаційної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії і малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення мезоморфних та структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ , де  $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ . Встановлено, що алканоати кадмію є мезогенними сполуками і можуть бути перспективними для створення рідкокристалічних композитів і мезоморфних стекол.

Алканоати металів належать до великої групи металорганічних сполук. Серед них окремою групою виділяються йонні металомезогени, до яких відносяться алканоати металів від гексаноату до октадеканоату. Вони привертають увагу такими властивостями, як поліморфізм, термотропний чи ліотропний мезоморфізм. Мезоморфні алканоати металів є перспективними середовищами для одержання наночастинок різної природи та мають цінні нелінійно-оптичні та електрофізичні властивості [1]. На сьогоднішній день систематично вивчено гомологічні серії алканоатів свинцю, цинку та алканоати деяких перехідних металів [2–5]. Однак щодо алканоатів кадмію систематичного дослідження проведено не було.

У даній роботі вперше було синтезовано і вивчено гомологічну серію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ , де  $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ . Проведено дослідження термічної поведінки синтезованих солей, а також їх характеристизацію методами ІЧ-спектроскопії та малокутового рентгенівського розсіювання.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Капронат кадмію одержували методом метатезису при додаванні до насиченого спиртового розчину капронату калію насиченого водного розчину кадмій нітрату, при цьому в осад випадав нітрат калію, який надалі відфільтровували. Для одержання капронату кадмію упарювали маточний розчин до випадання кристалів. Потім одержаний продукт промивали великою кількістю бідистиляту для видалення можливих залишків нітрату калію. Інші алканоати були одержані безпосереднім осадженням із водних розчинів відповідних алканоатів калію при додаванні до них водного розчину нітрату кадмію. Потім одержаний продукт промивали великою кількістю бідистиляту для видалення можливих залишків нітрату ка-

лію. Солі перекристалізували із бензолу і сушили у вакуумній нагрівальній шафі при  $85^\circ\text{C}$  протягом 8 год. Всі солі — порошки білого кольору.

Термічну фазову поведінку синтезованих солей вивчали методами політермічної поляризаційної мікроскопії та диференційного термічного аналізу. Використовували поляризаційний мікроскоп Амплівал із нагрівним столиком для ідентифікації можливої мезофази, а також дериватограф Паулік–Паулік–Ердей Q-1500 D (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою (стандартна речовина  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , швидкість нагріву  $2.5^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) для оцінки температур фазових переходів.

Встановлено, що капронат і стеарат кадмію плавляться без утворення рідких кристалів при  $146$  і  $105^\circ\text{C}$  відповідно. Деканоат кадмію проявляє монотропний мезоморфізм, тобто утворює рідкі кристали при охолодженні при  $84^\circ\text{C}$ , тобто нижче температури плавлення ( $98^\circ\text{C}$ ). Каприлат, лаурат, міристат і пальмітат кадмію плавляться з утворенням рідкокристалічної фази типу смектика А при температурах  $98$ ,  $100$ ,  $102$  і  $115^\circ\text{C}$  відповідно. Температури просвітлення мезофази для вищевказаних мезоморфних алканоатів кадмію становлять  $165$ ,  $102$ ,  $118$  і  $138^\circ\text{C}$  відповідно. На основі отриманих даних було встановлено експериментальну залежність температур плавлення і просвітлення від довжини алканоат-йона (рис. 1).

ІЧ-спектри одержаних солей записували на спектрометрі Spесord M-80 в інтервалі частот  $400$ — $4000\text{ см}^{-1}$  з використанням методики запресовки речовин в таблетки з KBr. В табл. 1 подано значення частот симетричних і асиметричних валентних коливань карбоксильної групи  $\nu_c(\text{COO}^-)$  і  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ , а також частоти деформаційних  $\delta(\text{COO}^-)$  та маятникових  $\nu(\text{CH}_2)$  коливань для вивчених солей. Як видно, для цих коливань спосте-

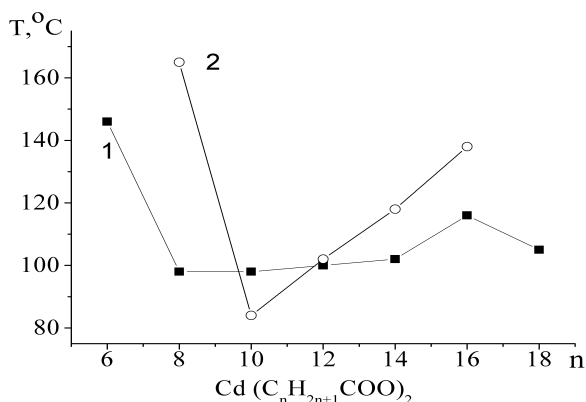


Рис. 1. Графіки залежності температур плавлення (1) та просвітлення мезофази (2) від довжини (n) алканоат-йона  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ .

рігається невеликий зсув частот у залежності від довжини алканоат-йона.

Згідно з даними робіт [6, 7], характер взаємодії між катіонами металів і карбоксильною групою алканоат-аніона можна оцінити по величині різниці між частотами симетричних і асиметричних валентних коливань карбоксильної групи ( $\Delta\nu = \nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{c}}(\text{COO}^-)$ ). Так, для алканоатів металів з переважаючим йонним характером катіон-аніонної взаємодії  $\Delta\nu \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ . Якщо алканоат-аніон виступає як бідентатний хелатний ліганд, то значення  $\Delta\nu$  стає значно меншим, ніж  $150 \text{ cm}^{-1}$  ( $70\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ ). Про монодентатність алканоат-аніона свідчить значення  $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$ .

З одержаних даних (табл. 1) випливає, що алканоат-аніон виступає переважно в ролі бідентатного хелатного ліганда із великим вкладом йонної

**Значення частот ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) характеристичних смуг поглинання \* в ІЧ-спектрах гомологічного ряду алканоатів кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$**

Сполука	$\nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{c}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	1552	1420	132
$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	1575, 1545	1420	155, 125
$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	1574, 1540	1419	155, 121
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	1575, 1540	1420	155, 120
$\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$	1575, 1546	1426	149, 120
$\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$	1570	1430	140
$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	1550	1430	120

\*  $\nu(\text{CH}_2) = 725$ ,  $\delta(\text{COO}^-) = 625 \text{ cm}^{-1}$ .

катіон-аніонної взаємодії. При цьому варто відзначити, що смуга поглинання  $\nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-)$  для кількох членів гомологічного ряду розщеплена на кілька компонент, що відображає нееквівалентність положень алканоат-йонів у кристалічних ґратках цих солей. Встановлений тип взаємодії катіона металу з лігандом з утворенням місткових метал-кисневих зв'язків свідчить про мезогенність вивчених сполук, тобто їх здатність утворювати мезофазу при власному плавленні чи розчиненні в мезофазах інших алканоатів без її руйнування [1].

З метою вивчення мезоморфних та склоутворюючих властивостей синтезованих нами алканоатів кадмію було застосовано метод малокутового рентгенівського розсіювання, що є одним із найінформативніших методів для ідентифікації рідкокристалічних фаз і дозволяє однозначно визначити наявність та тип рідкокристалічного упорядкування і локальне структурування розплаву. Експерименти проводили на приладі Амур із джерелом випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  і Ni-фільтром.

Досліджувані сполуки у вигляді порошку поміщали в тонкостінні ліндеманивські капіляри для рентгенівського аналізу діаметром 0.7 мм, які потім монтували в пічку з лавсановими вікнами для проходження рентгенівських променів. Температура вимірювалась з допомогою термопари мідь-константан з точністю  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Рентгенівські вимірювання для полідоменних неорієнтованих зразків виконували як при нагріванні, так і в режимі охолодження. Для обробки експериментальних результатів, введення поправок на висоту і ширину рентгенівського пучка та розрахунку структурних параметрів використовували програмний комплекс ATSAS 2.2 [8].

Методом малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ , де  $n = 5, 7, 9, 11, 15, 17$ , у режимі нагрівання і охолодження. Графіки температурної залежності бішарової відстані  $d(T)$  дозволяють визначити температури фазових переходів кристал—кристал, кристал—рідкий кристал, рідкий кристал—ізоотроп, кристал—ізоотроп, а також встановити здатність до склоутворення.

На рис. 2 наведено рентгенограму каприлату кадмію для кристалу і мезофази. Положення та інтенсивність піка малокутового розсіювання вище температури плавлення каприлату кадмію підтверджує наявність рідкокристалічного впорядкування в розплаві. Аналогічні рентгенограми були одержані

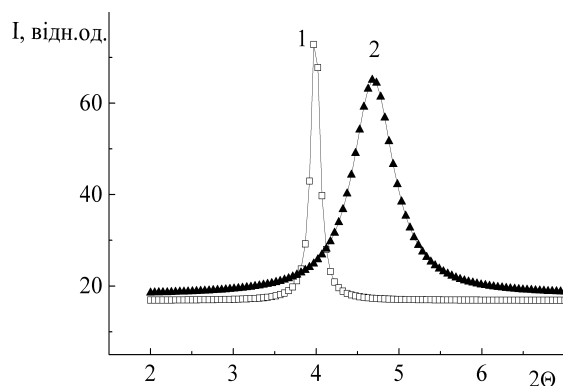


Рис. 2. Рентгенограма каприлату кадмію в області малих кутів: 1 — кристалічна фаза (95 °С); 2 — рідкокристалічна фаза типу смектик А (100 °С).

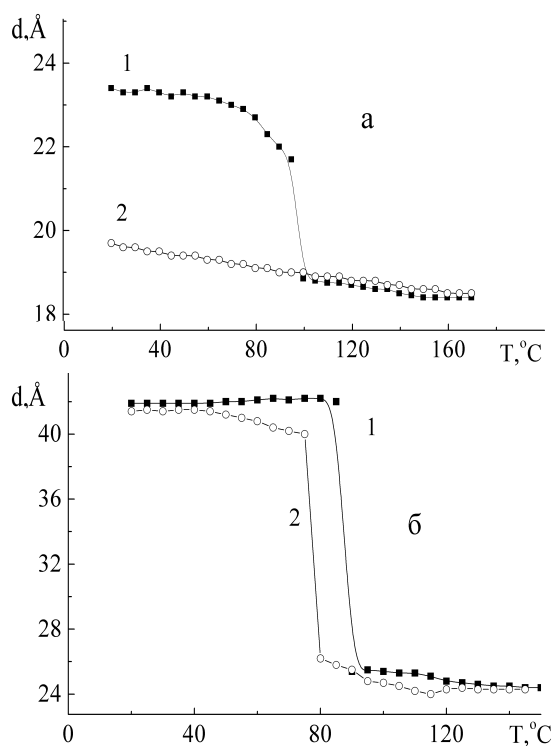


Рис. 3. Графіки температурної залежності бішарової відстані  $d(T)$  для каприлату кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$  (а) і міристату кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$  (б): 1 — нагрівання; 2 — охолодження.

ржані і для інших алканоатів кадмію — каприлату, деканоату, лаурату, міристату та пальмітату, що однозначно свідчить про утворення ними рідкокристалічної смектичної фази А. Капронат та стеарат кадмію плавляться без утворення мезофази, але згідно з правилом йонної мезогенності [1] капронат кадмію є потенційно мезоморфним,

тобто його мезоморфність може проявлятися в сумішах, що ми і спостерігали в попередніх експериментах [9].

У режимі нагрівання та охолодження були одержані температурні залежності бішарової відстані для синтезованих алканоатів кадмію. Для прикладу на рис. 3 представлено графіки температурної залежності бішарової відстані  $d(T)$  для окремих алканоатів кадмію, один з яких при охолодженні стеклується (каприлат кадмію), а інший кристалізується (міристат кадмію). З ростом температури відбувається зменшення товщини бішарової відстані алканоатів кадмію, а при плавленні спостерігається її стрибкоподібне падіння. Зменшення товщини катіон-аніонного бішару при переході із кристалу в мезофазу свідчить про деяке розупорядкування аліфатичних ланцюгів алканоат-аніонів та про втрату ними транс-конформації. Для алканоатів кадмію, які стеклюються, при охолодженні товщина бішару практично не зменшується або спостерігається її незначне поступове збільшення. При кристалізації алканоатів кадмію відбувається стрибкоподібне зростання бішарової відстані.

Візуальним спостереженням та рентгенівським дослідженням встановлено, що при переохолодженні капронату, каприлату та деканоату кадмію утворюється стабільне в часі мезоморфне скло.

Отже, методами диференційного термічного аналізу, поляризаційної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії і малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення мезоморфних та структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ , де  $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ . Встановлено, що всі синтезовані солі, крім капронату та стеарату кадмію, мають рідкокристалічну фазу типу смектик А з широким температурним інтервалом існування, причому нижчі гомологи здатні утворювати мезоморфне скло, що зумовлює їх використання в якості матриць для створення нанокомпозитних матеріалів з наночастинками напівпровідникових халькогенідів кадмію [9].

**РЕЗЮМЕ.** Методами диференціального термічного аналізу, поляризаційної мікроскопії, ІК-спектроскопії і малокутового рентгеновського розсіювання проведено вивчення мезоморфних та структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ , де  $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ . Встановлено, що алканоати кадмію являються мезогенними соединениями и могут быть перспективными при создании жидкокристаллических композитов и мезоморфных стекол.

SUMMARY. Mesomorphic and structures characteristic of homologous series of cadmium alcanates have been studied by differential thermal analysis, polythermal polarizing microscopy, IR-spectroscopy and small angle X-ray scattering. It has been established that cadmium alcanates are mezo-genic compounds and will be perspective for generation liquid-crystalline composites and mesomorphic glassies.

1. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers K.R. Seddon, S.V. Volkov. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Taylor Richard A., Ellis. Henry A.* // Spectrochim. Acta Pt A. -2007. -**68**. -P. 99.
3. *Taylor Richard A., Ellis Henry A., Maragh Paul T.*

- et al.* // J. Molecular Structure. -2006. -**787**. -P. 113.
4. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I. et al.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**, № 3. -P. 431—441.
  5. *Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S.O. et al.* // Thermochim. Acta. -1978. -**24**, № 1. -P. 89.
  6. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
  7. *Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А.* // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -**20**, № 1. -С. 11—15.
  8. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // Appl. Cryst. -2003. -**36**. -P. 1277.
  9. *Asaula V., Mirnyaya T., Volkov S.* // 23rd Int. Liquid Crystal Conf. (ILCC-2010), 11–16 July. -Krakow, Poland, 2010. -P. 766.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 06.12.2010

УДК 661.183.1.12.18

**С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко,  
Х. Буждакова, С.И. Трофименко**

## **ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗНОГО СОСТАВА, ИХ СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Синтезированы экспериментальные образцы новых гибридных сорбентов разного состава на основе донных осадков Черного моря с низким содержанием (1—4 %) углей различного происхождения и химической природы поверхности. Найдено влияние состава гибридных материалов на величины их удельной поверхности, сорбции метиленового голубого, иода и энергии активации адсорбции. Изучены их структурно-сорбционные характеристики, на основании которых рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей. Показано, что эти величины изменяются в пределах 2.09—2.74 и мало чем отличаются от фрактальных размерностей природных глинистых минералов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Основная цель исследования состояла в разработке новых аппликационных сорбционных материалов на основе дешевого и доступного природного сырья — минеральных донных осадков (ДО) Черного моря и специально модифицированных углей различного происхождения.

В данной работе проведено изучение структурных, фрактальных характеристик и сорбционных свойств исходных компонентов и полученных из них экспериментальных образцов комбинированных материалов с варьированием состава и соотношения составляющих с целью регулирования конечных свойств синтезированных новых гибридных материалов.

Создание эффективных, конкурентоспособных композиций из минеральных и биологических комплексов морских донных отложений является актуальным и перспективным [1—3].

Ранее [4—7] были проведены исследования природных минеральных донных отложений Черного моря, изучения минерального, химического состава, их структурно-сорбционных, бактерицидных свойств, а также способов сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, органических красителей исследуемыми ДО в сравнении с активными углями и некоторыми глинистыми сорбентами. В работе [8] был сделан вывод о возможности комбинированного использования донных оса-

© С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Х. Буждакова, С.И. Трофименко, 2011